

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 4 月 11 日 (11.04.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/28940 A1(51) 国際特許分類⁷: C08G 61/02, 59/62, C08L 63/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/08693

(22) 国際出願日: 2001 年 10 月 3 日 (03.10.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-305854 2000 年 10 月 5 日 (05.10.2000) JP
特願 2000-377920
2000 年 12 月 12 日 (12.12.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒102-8172 東京都千代田区富士見一丁目11番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 赤塚泰昌 (AKAT-SUKA, Yasumasa) [JP/JP]; 〒330-0835 埼玉県さいたま

市北袋町2-336 Saitama (JP). 浅野豊文 (ASANO, Toyofumi) [JP/JP]; 〒338-0001 埼玉県さいたま市上落合6-8-22 Saitama (JP). 今泉雅裕 (IMAIZUMI, Masahiro) [JP/JP]; 〒115-0052 東京都北区赤羽北1-15-5-304 Tokyo (JP). 押見克彦 (OSHIMI, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒338-0001 埼玉県さいたま市上落合6-7-19 Saitama (JP). 富田匠一 (TOMIDA, Syouichi) [JP/JP]; 〒115-0042 東京都北区志茂4-31-11 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 佐伯憲生 (SAEKI, Norio); 〒103-0027 東京都中央区日本橋三丁目15番2号 高愛ビル9階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): KR, SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYPHENOL RESIN, PROCESS FOR ITS PRODUCTION, EPOXY RESIN COMPOSITION AND ITS USE

(54) 発明の名称: ポリフェノール樹脂、その製造方法、エポキシ樹脂組成物及びその用途

(57) Abstract: The invention aims at providing an epoxy resin composition which is excellent in flexibility and capable of forming thin film and can give flame-retardant products of curing. The invention is characterized by a polyphenol compound which is prepared by condensing phenol with bis(chloro- methylbiphenyl) (BCMB) or bismethoxymethylbiphenyl, removing unreacted phenol from the reaction mixture, and then reacting the resulting system with BCMB again and has a weight-average molecular weight of 3000 or above as determined by GPC; and use of the polyphenol compound as a curing agent for epoxy resins.

(57) 要約:

本発明は、フレキシビリティが高く薄膜形成が可能であり、しかもその硬化物は難燃性を有するエポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

本発明は、フェノールとビスクロロメチルビフェニルもしくはビスメトキシメチルビフェニルとを縮合反応させた後、未反応のフェノールを除去し、再度BCMBと反応させることにより得られるGPCによる重量平均分子量が3000以上のポリフェノール化合物及びこれをエポキシ樹脂の硬化剤として使用することを特徴とする。

WO 02/28940 A1

明 細 書

ポリフェノール樹脂、その製造方法、エポキシ樹脂組成物及びその用途

技術分野

本発明はハロゲン系難燃剤やアンチモン化合物を含有しなくても難燃性に優れた硬化物を与え、しかもフィルムを形成するだけのフレキシビリティを有するポリフェノール樹脂、エポキシ樹脂組成物およびその硬化物に関する。

背景技術

エポキシ樹脂は種々の硬化剤で硬化させることにより、一般的に機械的性質、耐水性、耐薬品性、耐熱性、電気的性質などに優れた硬化物となり、接着剤、塗料、積層板、成形材料、注型材料などの幅広い分野に利用されている。従来、最も一般的に使用されてきたエポキシ樹脂としてはビスフェノールA型エポキシ樹脂が挙げられる。その他難燃剤としてはテトラブロモビスフェノールA及びそのエポキシ化物、或いはテトラブロモビスフェノールAにビスフェノールA型エポキシ樹脂を反応させた化合物などが一般的に知られている。またエポキシ樹脂の硬化剤としては酸無水物やアミン系化合物が知られているが電気・電子部品分野では信頼性の面からフェノールノボラックが使用されることが多い。

しかしながら、前記したような臭素を含有する化合物は、難燃性には優れているものの廃棄、焼却時に環境汚染の原因となる物質を発生させる可能性がある点が指摘されている。また難燃性助剤として使用されるアンチモン化合物も同様にその毒性が懸念されている。

こうした現状に対し近年の環境保護意識の高まりからエポキシ樹脂組成物においてもハロゲンフリー、アンチモンフリーの要望が高まっている。また、フェノールノボラックによるエポキシ樹脂の硬化物は信頼性には優れているものの、その硬化物は剛直でフレキシビリティに欠ける。近年の電気・電子部品の形態は従来の大型パッケージやガラス繊維を基材とした基板とは異なり、ポリイミドやPET（ポリエチレングリコールテレフタレート）フィルム、金属箔上にワニスの状態で塗布した後、溶剤を除去するシート状の成形物が開発されている。この様

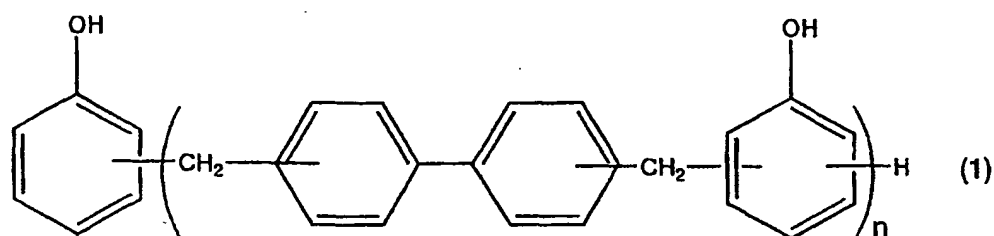
な場合使用される樹脂には十分なフレキシビリティが要求される。

発明の開示

本発明者らはこうした実状に鑑み、難燃性に優れた硬化物を与え、シート状に成形してもフレキシビリティを損なわないエポキシ樹脂組成物を求めて鋭意研究した結果、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明は

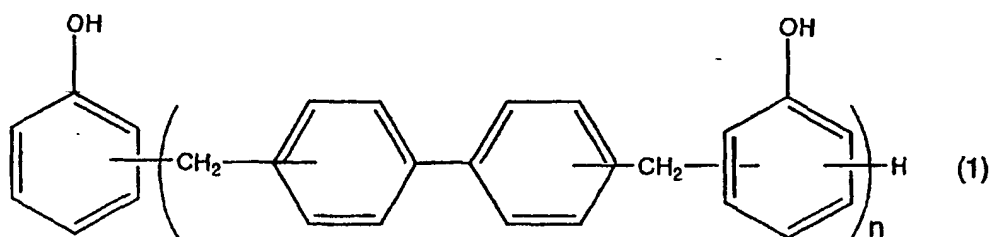
(1) 下記式 (1)



(式中 n は平均分子量により決まる平均重合度である。)

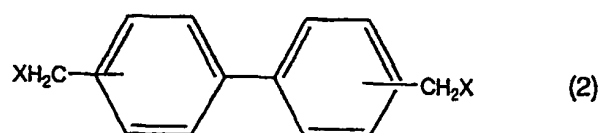
で表され、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー; 以下同様) による重量平均分子量が 3000 以上であるポリフェノール樹脂、

(2) 下記式 (1')



(式中、 n' は平均分子量により決まる平均重合度を表す。)

で表され、GPC による重量平均分子量が 1500 以下であるポリフェノール化合物のフェノール性水酸基 1 当量に対して、式 (2)



(式中、Xはハロゲン原子、炭素数1～3のアルコキシ基又は水酸基のいずれかを表す。)

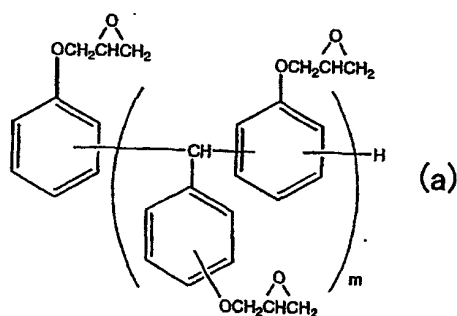
で表されるビフェニル化合物を0.01モル以上で0.5モルより少ない量で、縮合反応させることを特徴とするGPCによる重量平均分子量が3000以上であるポリフェノール樹脂の製造方法、

(3) (a) 1分子中にエポキシ基を少なくとも2個以上有するエポキシ樹脂

(b) 前記(1)記載のポリフェノール樹脂

を含有するエポキシ樹脂組成物、

(4) エポキシ樹脂が下記式(a)



(式中mは平均重合度を示し、正数を表す。)

である上記(3)項記載のエポキシ樹脂組成物、

(5) 硬化促進剤を含有する上記(3)又は(4)項記載のエポキシ樹脂組成物、

(6) 上記(1)項に記載のポリフェノール樹脂及び溶剤を含有するワニス、

(7) 溶剤を含有する上記(3)～(5)項のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物からなるワニス、

(8) 平面支持体面に上記(6)又は(7)項に記載のワニスを乾燥した層を有するシート、

- (9) 平面状支持体がポリイミドフィルムである上記(8)項記載のシート、
 - (10) 平面状支持体が金属箔である上記(8)項記載のシート、
 - (11) 平面状支持体が剥離フィルムである上記(8)項記載のシート、
 - (12) 上記(3)～(5)項のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物
 - (13) 上記(1)項に記載のポリフェノール樹脂を含有することを特徴とするエポキシ樹脂用硬化剤、
- を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。尚、以下において「部」及び「%」は特に断らない限りそれぞれ「質量部」及び「質量%」を意味する。

本発明において、ハロゲン原子としては塩素、臭素、ヨウ素等があげられ、炭素数1～3のアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基又はi-プロポキシ基等があげられる。式(2)における各フェニル基上の置換基 XCH_2- はそれぞれ2、3、4位又は2'、3'、4'位から選ばれる任意の位置に置換しているものとする。また、式(1)におけるこの置換基に対応する架橋基($-CH_2-$)も同様である。

本発明の前記式(1)で表される構造を有し、GPCによる重量平均分子量が3000以上であるポリフェノール樹脂は例えば前記式(1')で示されるポリフェノール化合物に、該ポリフェノール化合物のフェノール性水酸基1当量に対して、前記式(2)で表されるビフェニル化合物を通常0.01モル以上で0.5モルより少ない量、好ましくは0.01～0.45モル、より好ましくは0.05～0.4モルの範囲で、無溶剤下、或いは溶剤の存在下で縮合反応させることにより得ることが出来る。

本発明の縮合反応において、酸触媒は必要に応じて適宜使用される。例えば、Xがハロゲン原子である式(2)のビフェニル化合物を使用する場合、触媒は特に必要ではないが、アルコキシ基又は水酸基の場合は酸触媒を用いる。

また、本発明のポリフェノール樹脂は、場合により、前記式(1')で示

されるポリフェノール化合物を後記方法で合成し（１段目縮合反応）、該ポリフェノール化合物を単離することなく、式（２）のビフェニル化合物との縮合反応（２段目縮合反応）を行って得ることもできる。

式（２）のビフェニル化合物としては例えば ２，２′－、３，３′－または ４，４′－ビスメトキシメチルビフェニル、２，２′－、３，３′－または ４，４′－ビスエトキシメチルビフェニル、２，２′－、３，３′－または ４，４′－ビスプロポキシメチルビフェニル、２，２′－、３，３′－または ４，４′－ビスクロルメチルビフェニル、２，２′－、３，３′－または ４，４′－ビスブロムメチルビフェニル、２，２′－、３，３′－または ４，４′－ビスヒドロキシメチルビフェニル等の化合物が挙げられる。

式（２）の好ましい化合物としては、Xがハロゲン原子、好ましくは塩素原子、又はアルコキシ基、好ましくはメトキシ基である化合物があげられる。なお、式（２）の化合物は ２，２′ 体、３，３′ 体、４，４′ 体等の混合物が一般に入手可能で、中でも ４，４′ 体を主成分とするものが好ましい。

本発明の縮合反応において使用する好ましい式（２）のビフェニル化合物としては、Xがハロゲン原子、好ましくは塩素原子である化合物が挙げられる。

本発明の縮合反応を行う場合、式（１′）の化合物のフェノール性水酸基 １ 当量に対し、前記式（２）で表されるビフェニル化合物を通常 ０．０１ 以上で ０．５ モルより少ない量、好ましくは ０．０１ ～ ０．４５ モル、より好ましくは ０．０５ ～ ０．４ モル使用する。

本発明の縮合反応は無溶剤でも、溶剤の存在下でも行うことが出来るが生成物の分子量が大きくなるにつれ粘度も上昇するため溶剤を使用することが好ましい。溶剤としては反応に悪影響を与えない物であれば特に支障はないが、好ましいものとしては低級アルキレングリコールモノ又はジ低級アルキルエーテルが挙げられる。低級アルキレン及び低級アルキルにおける好ましい炭素数は １ ～ ５ である。好ましい溶媒としては例えばプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等が挙げられる。溶剤の使用量としては生成物の質量に対して通常 ５ ～ ５００ ％、好ましくは １０ ～ ４００ ％である。

本発明の縮合反応において、前記式(2)で表されるビフェニル化合物として、Xがアルコキシ基、好ましくはメトキシ基である化合物を用いた場合、塩酸、硫酸、パラトルエンスルホン酸などの酸触媒を使用するのが好ましい。これらの酸触媒の中で、パラトルエンスルホン酸が最も好ましい。

反応は前記式(2)で表されるビフェニル化合物が完全に消失するまで行う。反応温度は通常60～140℃、反応時間は通常1～20時間である。

なお、前記式(1')で示されるポリフェノール化合物は、前記式(2)で表されるビフェニル化合物1モルに対しフェノールを通常1.5～10モル、好ましくは2～8モルの割合で縮合反応させた後、未反応のフェノールを除去することにより得ることができる。

式(1')のポリフェノール化合物の合成(上記1段目の縮合反応)において、酸触媒は必要に応じて使用される。例えば、Xがハロゲン原子である式(2)のビフェニル化合物を使用する場合、触媒は特に必要ではないが、アルコキシ基又は水酸基の場合は酸触媒を用いる。この反応において使用する好ましい式(2)のビフェニル化合物としては、Xがアルコキシ基、好ましくはメトキシ基である化合物が挙げられる。この1段目の縮合反応において酸触媒としては塩酸、硫酸、パラトルエンスルホン酸などが挙げられるが、特にパラトルエンスルホン酸が好ましい。酸触媒の使用量は式(2)で表される化合物1モルに対し通常0.001～0.1部、好ましくは0.005～0.05部である。1段目の縮合反応は無溶剤下でも溶剤の存在下でも行うことが出来る。溶剤を使用する場合、溶剤としては反応に悪影響を与えないものであれば特に支障はないが、好ましいものとしてはメタノール、エタノール、イソプロパノール等の低級アルコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の低級アルキル低級アルキルケトンが挙げられる。溶剤の使用量は式(2)で表される化合物とフェノールの合計質量に対して通常10～300%、好ましくは20～250%である。反応は前記式(2)で表される化合物が完全に消失するまで行う。反応温度は通常40～150℃、反応時間は通常1～10時間である。縮合反応終了後、中和、水洗などにより酸触媒を除去し、次いで加熱減圧下で溶剤及び未反応のフェノールを除去する。こうして得られた縮合物は、式(1')で示され、ビフェニル分子とフェ

ノール分子がメチレン結合を介して結合した構造を有し、その重量平均分子量は通常500～1500程度である。その軟化点は平均分子量によって異なり一概には言えないが、通常50～100℃程度となる。

尚、本発明の縮合反応及び1段目の縮合反応とも式(2)のXがハロゲン原子である化合物を使用した場合、副反応物として生成するハロゲン化水素を系外に除去するのが好ましい。その方法はハロゲン化水素を系外に除去できる方法であれば特に限定されない。例えば、該縮合反応の際に、反応器の一方から窒素を吹き込み、他方から副反応物として生成する塩酸ガスをチューブなどで取り出す。取り出された塩酸は水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ性水溶液中にバブリングしてトラップすることにより除去することができる。

また本発明の縮合反応は、好ましくは溶剤中で行われるが、上記の操作で除去し切れなかった塩酸が濃度にして数千ppm程度溶剤中に溶存することがある。後述するように得られたポリフェノール樹脂の溶剤溶液をそのまま本発明のワニス用を使用するような場合は、このような残留塩酸が好ましくないため下記のようにして除去する。即ち、反応終了後、溶液を100℃以下に冷却し水を加えて攪拌し懸濁条件下で塩酸を水側に移し、その後加熱して共沸脱水により塩酸を含んだ水と溶剤を同時に留去し、溶剤は系内に戻す。この操作を繰り返すことにより溶剤中に溶解している塩酸をほとんど除去することが出来る。

また、Xが水酸基またはアルコキシ基の場合は本発明の縮合反応においても酸触媒を必要とする。この場合の触媒の種類、使用量などは1段目の反応と同様で構わない。反応の結果水もしくはアルコールが発生するがこれらは分留管を用いて系外へ除去する。

反応終了後、副生物や必要により用いた溶剤などを除去し固形のポリフェノール樹脂を得ることが出来る。また、本発明のポリフェノール樹脂は高分子量であるため、使用目的によっては溶剤を除去しないか又は適当な粘度になるまで除去して好適な作業性を確保することも出来る。

こうして得られた式(1)のポリフェノール樹脂において、nは重合度の平均値を表し、通常4以上、好ましくは4～20、更に好ましくは4.5～15である。なお、重合度の平均値はGPCの測定による数平均分子量から算出された値

である。

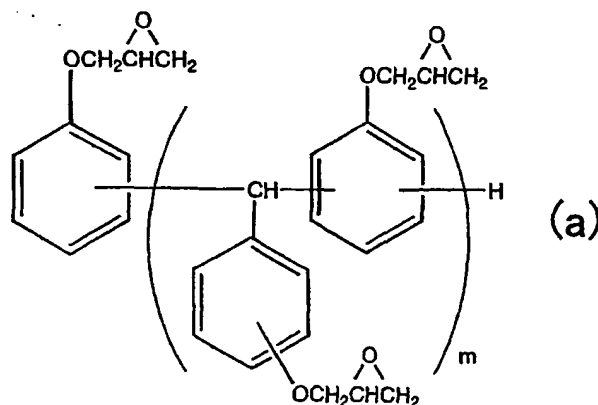
また、その重量平均分子量（GPC）は、3000以上であるが、3000～20000が好ましい。また、その軟化点は通常110～150℃、好ましい実施態様で得られたものは115～145℃程度となる。

また、その水酸基当量は210～300 g/eq、好ましくは215～290 g/eqであるのが好ましい。

このようにして得られた本発明のポリフェノール樹脂組成物はエポキシ樹脂の硬化剤及びワニスにおける膜形成成分等として好適に使用される。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、本発明のポリフェノール樹脂及び1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂を含有することを特徴とするもので、通常両者及び必要に応じて他の配合剤加えて、それらを均一に混合することにより得ることが出来る。

該エポキシ樹脂としては1分子中にエポキシ基を2個以上有するものであれば特に制限はない。具体的にはノボラック型エポキシ樹脂又はトリフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール縮合型エポキシ樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル骨格含有ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェノール型エポキシ樹脂などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらのエポキシ樹脂は単独でも使用でき、2種以上を併用することも出来る。これらエポキシ樹脂のうち下記式（a）



（式中mは平均値を示し、通常1.0～5、好ましくは1.1～4の正数を表す。）

で表される樹脂を使用すると耐熱性に優れた硬化物が得られ好ましい。

本発明のエポキシ樹脂組成物において硬化剤として、本発明のポリフェノール樹脂以外に他の硬化剤を併用しても良い。他の硬化剤としてはエポキシ樹脂の硬化剤として使用されるものであればいずれも使用可能である。例えば、ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、ジシアンジアミド、リノレン酸の2量体とエチレンジアミンとより合成されるポリアミド樹脂、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、フェノールノボラック、トリフェニルメタン及びこれらの変性物、イミダゾール、 BF_3 -アミン錯体、グアニジン誘導体などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらを併用する場合、本発明のポリフェノール樹脂が全硬化剤中に占める割合としては通常0.2当量以上、好ましくは0.3当量以上である。

本発明のエポキシ樹脂組成物において硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.7～1.2当量が好ましい。

また本発明のエポキシ樹脂組成物を用いる際に、上記硬化剤と共に硬化促進剤を併用しても差し支えない。該硬化促進剤の具体例としては2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7等の第3級アミン類、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類、オクチル酸スズ等の金属化合物等が挙げられる。該硬化促進剤はエポキシ樹脂100部に対して0.1～5.0部が必要に応じ用いられ、本発明のエポキシ樹脂組成物の一成分として配合されていてもよいし、該エポキシ樹脂の使用時に配合してもよい。

本発明のエポキシ樹脂組成物は必要により無機充填材を含有してもよい。無機充填材の具体例としてはシリカ、アルミナ、タルク等が挙げられる。無機充填材は本発明のエポキシ樹脂組成物中において0～90%を占める量が用いられる。更に本発明のエポキシ樹脂組成物は、シランカップリング剤、ステアリン酸、パ

ルミチン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の離型剤、顔料等の種々の配合剤を必要に応じて含有していてもよい。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記各成分を所定の割合で均一に混合して得ることができ、従来使用されてきたエポキシ樹脂組成物と同様に種々の分野で使用する事ができる。ビフェニル基がメチレン基を介してフェノールと結合した骨格を有する本発明のポリフェノール樹脂は高屈折率を示すことから、該ポリフェノール樹脂を含む本発明のエポキシ樹脂組成物も高屈折率を示し、光学用レンズ、眼鏡レンズ、光ディスク用基板、プラスチック光ファイバ等の光学材料用として好適に使用できる。この場合、エポキシ樹脂成分として、本発明のポリフェノール樹脂と同様の骨格を有するビフェニル骨格含有ノボラック型エポキシ樹脂（例えば日本化薬製NC-3000S、NC-3000S-H等）を採用すると好ましい効果がある。

また本発明のエポキシ樹脂組成物は場合により溶剤を含んでいてもよい。溶剤を含むエポキシ樹脂組成物はガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維、紙などの基材に含浸させ加熱乾燥して得たプリプレグを熱プレス成形することにより、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物とすることができる。このエポキシ樹脂組成物の溶剤含量は、本発明のエポキシ樹脂組成物と該溶剤の総量に対して通常10～70%、好ましくは15～70%程度である。また、該溶剤を含むエポキシ樹脂組成物は下記ワニスとしても使用できる。該溶剤としては後記ワニスの項で挙げる溶剤、例えばトルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等を挙げる事ができる。

本発明のワニスは、本発明のポリフェノール樹脂と溶剤を含有する限り、その他の成分は特に限定されない。本発明のワニスはポリフェノール樹脂と溶剤の両者及び必要に応じて添加される任意成分が均一に混合された液状組成物であればよく、該液状組成物を得る方法は特に限定されない。例えば上記したように本発明のポリフェノール樹脂を製造する際に得られた、溶剤と該ポリフェノール樹脂を含む反応液をそのまま使用して、必要に応じて、他の任意成分、該ポリフェノール樹脂及び溶剤からなる群から選ばれる一つ又は二つ以上を添加するか、又は

該反応液を濃縮し、必要に応じて、他の任意成分及び／又は該ポリフェノール樹脂を添加して本発明のワニスとしてもよい。また、単離されたポリフェノール樹脂を、必要に応じて任意成分と共に、溶剤に均一に混合して本発明のワニスとしてもよい。

本発明のワニスに添加される任意成分としては、本発明のポリフェノール樹脂の膜形成又は接着性を阻害しないものであれば特に限定はないが、好ましくは該ポリフェノール樹脂と共に膜を形成する高分子類、エポキシ化合物類、それに付随する添加物等が挙げられる。高分子類は本発明のワニスで使用する溶剤に溶解するものが好ましい。好ましいワニスの1つとして、エポキシ化合物を含有するワニスを挙げることができる。特に前記本発明のエポキシ樹脂組成物と本発明のポリフェノール樹脂を含有するワニスは好ましい。

本発明のワニスに用いられる溶剤としては、例えばγ-ブチロラクトン類、N-メチルピロリドン (NMP)、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルイミダゾリジノン等のアミド系溶剤、テトラメチレンスルホン等のスルホン類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル系溶剤、好ましくは低級アルキレングリコールモノ又はジ低級アルキルエーテル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、好ましくは2つのアルキル基が同一でも異なってもよいジ低級アルキルケトン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤が挙げられる。好ましい溶剤としては低級アルキレングリコールモノ又はジ低級アルキルエーテル及び上記ジ低級アルキルケトンが挙げられる。これらは単独で合っても、また2以上の混合溶媒であってもよい。

得られたワニス中の固形分濃度は通常10～90%、好ましくは20～80%、より好ましくは25～70%である。残部は溶剤である。

好ましいワニスにおける本発明のポリフェノール樹脂の含量は、ワニス全量に対して10～60%、好ましくは20～50%であり、エポキシ樹脂の含量は10～40%、好ましくは15～35%、その他添加剤が0～20%である。

本発明のシートは上記のワニスをそれ自体公知のグラビアコート法、スクリーン印刷、メタルマスク法、スピンコート法などの各種塗工方法により基材上、好ましくは平面支持体面に塗布後乾燥することに得られる。そのようにして得られるシートの厚さ（乾燥後の厚さ）は、例えば5～300 μ m、好ましくは5～200 μ m、より好ましくは10～160 μ m程度が好ましい。平面支持体面に塗布する場合、必要に応じて、片面、両面又は部分的であってもよい。どの塗工法を用いるかは基材の種類、形状、大きさ、塗膜の膜厚により適宜選択される。基材としては、例えばポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、ポリケトン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の各種高分子及び／またはその共重合体から作られるフィルム、或いは銅箔等の金属箔などがあげられ、ポリイミドからなるフィルム又は金属箔が好ましい。

このようにして得られた本発明のワニスから形成された膜を有するシートは電気・電子部品などの基板などとして有用である。

また、剥離フィルム上に本発明のワニスを塗布し加熱下で溶剤を除去、Bステージ化を行うことによりシート状の接着剤を得ることが出来る。

このシート状接着剤は多層基板などにおける層間絶縁層として使用することが出来る。

実施例

次に本発明を更に実施例、比較例により具体的に説明する。尚、GPCの測定条件は以下の通りである。

機種：Shodex SYSTEM-21

カラム：KF-804L+KF-803L（×2本）連結

溶離液：THF（テトラヒドロフラン）； 1ml/min., 40℃

検出器：RI（RI-71S）

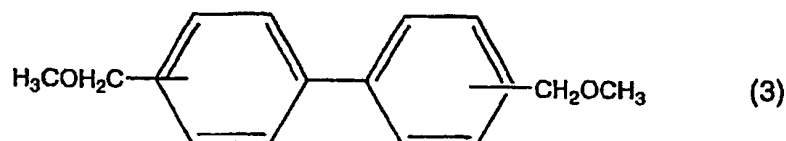
UV（254nm；UV-41）

サンプル：約0.4%THF溶液（100 μ lインジェクト）

検量線：Shodex製標準ポリスチレン使用

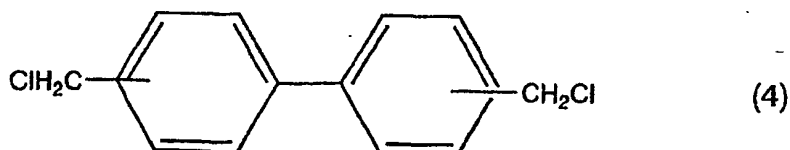
実施例 1

温度計、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコに窒素ガスパージを施しながら下記式 (3)



で表される化合物（ビスメトキシメチルピフェニル）121部、フェノール188部を仕込み攪拌下で130℃まで昇温し、溶解させた。次いでパラトルエンスルホン酸0.5部を添加し、その後、生成するメタノールを分留管を用いて系外に除去しながら3時間反応を行った。反応終了後メチルイソブチルケトン260部を加え3回水洗を行った後、油層からエバポレーターを用いて加熱減圧下、メチルイソブチルケトン及び未反応のフェノールを除去することにより前記式 (1') で表される化合物 ($n' = 2.2$ 平均値) (化合物Aという) 170部を得た。得られた化合物Aの軟化点は68℃、150℃における熔融粘度は0.08 Pa·s、水酸基当量は204 g/eqであった。またGPCを用いて重量平均分子量を測定したところ940であった。

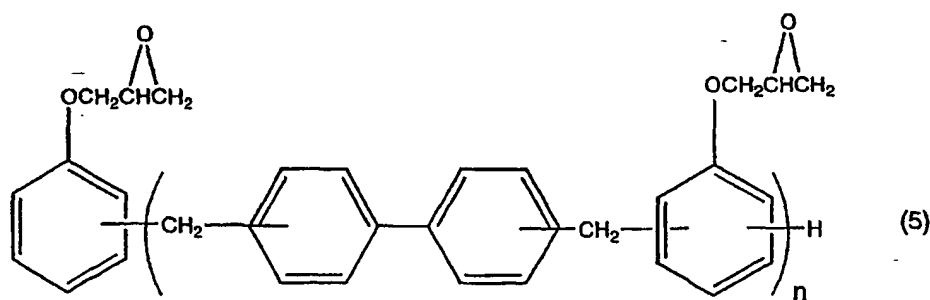
温度計、分留管、攪拌器、冷却管の先端に容器内に発生した塩酸ガスを系外に追い出せるようシリコンチューブを取り付けたフラスコに窒素ガスパージを施しながら、得られた化合物 (A) 204部、下記式 (4)



で表される化合物（ビスクロルメチルピフェニル）50.1部、プロピレングリコールモノブチルエーテル24.0部を仕込んだ。シリコンチューブの先端は水酸化ナトリウム水溶液を入れた別の容器に浸る様に取り付けた。次いで、撹拌下で150℃まで昇温させ脱塩酸反応を行った。発生した塩酸ガスは水酸化ナトリウム水溶液中にトラップした。6時間反応を続け、次いで系内を140℃まで冷却しプロピレングリコールモノブチルエーテルを更に72.0部追加した。更に80℃まで冷却し、80℃の温水120部を加えて懸濁下で30分間撹拌した。次いで昇温し共沸脱水により水とプロピレングリコールモノブチルエーテルを系外に留去し、分留管を用いてプロピレングリコールモノブチルエーテルのみを系内に戻した。この温水を加える操作から分留管を用いてプロピレングリコールモノブチルエーテルのみを系内に戻す操作を3度繰り返した後、70℃まで冷却しメチルエチルケトン144部を加え、本発明のポリフェノール樹脂の50%ワニス480部を得た。尚、得られたポリフェノール樹脂につきGPCを用いて重量平均分子量を測定したところ12800であり、水酸基当量は248 g/eqであった。また、式(1)におけるnは7.0（平均値）であった。

実施例2

エポキシ樹脂として下記式(5)



で表される化合物NC-3000P（日本化薬株式会社製、エポキシ当量270 g/eq、軟化点58℃、n=2.5（平均値））を27部、硬化剤として実施

例1で得られたポリフェノール樹脂の50重量%プロピレングリコールモノメチルエーテル・メチルエチルケトン溶液（プロピレングリコールモノメチルエーテル：メチルエチルケトン＝96：144）を73.8部、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン0.27部を配合し100℃で3時間攪拌して溶液とした。この溶液を室温まで冷却し本発明のワニスを得た。この様にして得たワニスをアプリケーションタを用いて、乾燥後の厚さが25 μ mになるようにポリイミドに塗布した。この試験片を150℃で3時間加熱することにより硬化物を得た。得られたポリイミド上の硬化物はポリイミドを丸めてもひび割れすることが無く、十分なフィルム形成能を有していた。この硬化物をUL94-VTMに従って難燃性の試験を行ったところ、VTM-0をクリアすることが確認された。

実施例3

前記式(a)で表されるエポキシ樹脂（EPPN-502H、日本化薬株式会社製、エポキシ当量170g/eq、軟化点70.2℃、式(1)におけるm=1.9）を用い、硬化剤として実施例1で得られたポリフェノール樹脂の50%溶液、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィンを表1に示す質量比で配合し均一に溶解せしめてワニスとした。この溶液を室温まで冷却し本発明のワニスを得た。

表1

配合物の組成	実施例1
EPPN-502H	100
ポリフェノール樹脂の50%溶液	291
トリフェニルホスフィン	1

この様にして得たワニスをアプリケーションタを用いて、乾燥後の厚さが25 μ mになるようにポリイミドフィルムに塗布し試験片を得た。次いでこの試験片を180℃で3時間加熱することにより硬化物を得た。得られたポリイミドフィルム上の硬化物はポリイミドフィルムを丸めてもひび割れすることが無く、十分なフィ

ルム形成能を有していた。また、この硬化物をUL 94-VTMに従って難燃性の試験を行ったところ、いずれもVTM-0をクリアすることが確認された。

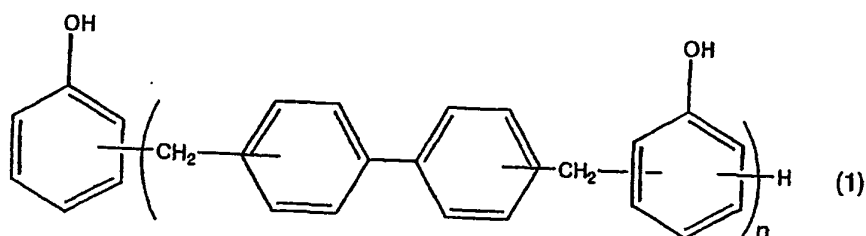
また、この様にして得たワニスをアプリケータを用いて、乾燥後の厚さが150 μm になるように厚さ30 μm の銅箔に塗布し試験片を得た。次いでこの試験片を180℃で3時間加熱した後エッチング液中で銅箔を溶解させ硬化物を得た。得られた硬化物をDMA（動的粘弾性測定装置）を用いてガラス転移温度を測定したところ、208℃であった。

産業上の利用可能性

本発明のポリフェノール化合物は、エポキシ樹脂の硬化剤として使用した場合、従来一般的に使用されてきたエポキシ樹脂組成物と比較して、フレキシビリティを有し薄膜状に形成することが可能であり、しかも難燃性に優れた硬化物を与えることができ、本発明のエポキシ樹脂組成物は、成形材料、注型材料、積層材料、塗料、接着剤、レジストなどの広範囲の用途にきわめて有用である。

請求の範囲

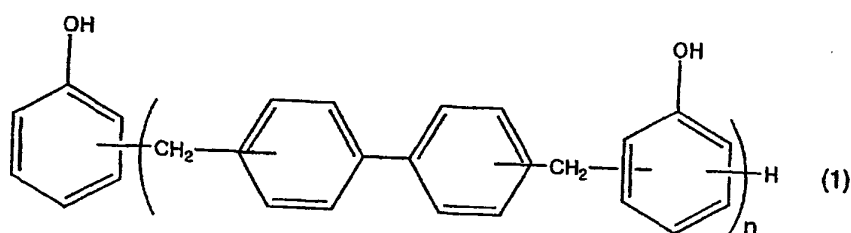
1. 下記式 (1)



(式中 n は平均分子量により決まる平均重合度である。)

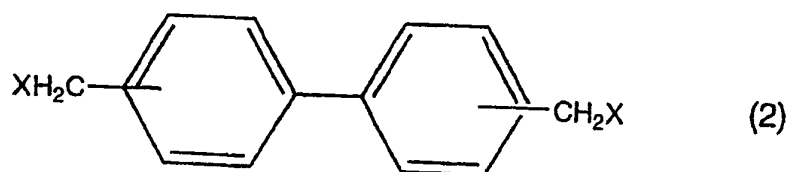
で表され、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー; 以下同様) による重量平均分子量が 3000 以上であるポリフェノール樹脂。

2. 下記式 (1')



(式中、 n' は平均分子量により決まる平均重合度を表す。)

で表され、GPC による重量平均分子量が 1500 以下であるポリフェノール化合物のフェノール性水酸基 1 当量に対して、式 (2)



(式中、 X はハロゲン原子、炭素数 1~3 のアルコキシ基又は水酸基のいずれかを表す。)

で表されるビフェニル化合物を 0.01 モル以上で 0.5 モルより少ない量で、

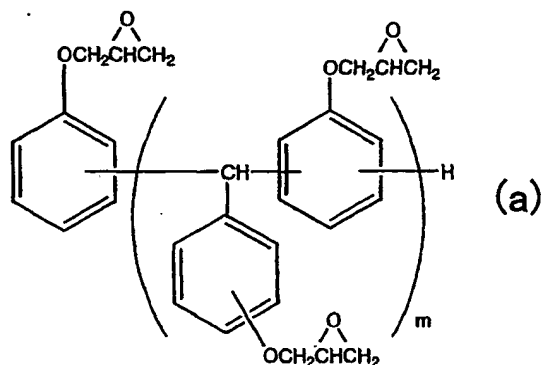
縮合反応させることを特徴とするGPCによる重量平均分子量が3000以上であるポリフェノール樹脂の製造方法。

3. (a) 1分子中にエポキシ基を少なくとも2個以上有するエポキシ樹脂

(b) 請求の範囲第1項に記載のポリフェノール樹脂

を含有するエポキシ樹脂組成物。

4. エポキシ樹脂が下記式(a)



(式中mは平均重合度を示し、正数を表す。)

である請求の範囲第3項記載のエポキシ樹脂組成物。

5. 硬化促進剤を含有する請求の範囲第3項又は4項に記載のエポキシ樹脂組成物。

6. 請求の範囲第1)項に記載のポリフェノール樹脂及び溶剤を含有するワニス、

7. 溶剤を含有する請求の範囲第3項～第5項のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物からなるワニス。

8. 平面支持体面に請求の範囲第6項又は第7項に記載のワニスを乾燥した層を有するシート。

9. 平面状支持体がポリイミドフィルムである請求の範囲第8項記載のシート。

10. 平面状支持体が金属箔である請求の範囲第8項記載のシート。

11. 平面状支持体が剥離フィルムである請求の範囲第8項記載のシート。

12. 請求の範囲第3項～第5項のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

13. 請求の範囲第1項に記載のポリフェノール樹脂を含有することを特徴とす

るエポキシ樹脂用硬化剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08693

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G61/02, C08G59/62, C08L63/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G59/62, C08G61/00-61/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-251362 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 22 September, 1998 (22.09.98), column 1, lines 2 to 19 (Family: none)	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 17 December, 2001 (17.12.01)

Date of mailing of the international search report
 25 December, 2001 (25.12.01)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/08693

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G61/02、C08G59/62、C08L63/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G59/62、C08G61/00-61/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2001年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-251362 A (日本化薬株式会社) 22. 9月. 1998 (22. 09. 98)、第1欄第2-19行 (ファミリーなし)	1-13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 12. 01

国際調査報告の発送日

25.12.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)